

D6

PRODUCTION OF TEREPHTHALIC ACID-BASED POLYESTER POLYOL

Patent Number: JP2000191766
 Publication date: 2000-07-11
 Inventor(s): MURAYAMA SATOSHI; MORIYA KIYOSHI
 Applicant(s): NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD
 Requested Patent: ☐ JP2000191766 (JP00191766)
 Application Number: JP19980369671 19981225
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C08G63/91 ; C08G63/78
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for chemically recycling waste polyethylene terephthalate, and to obtain a polyester polyol for polyurethane resins.
SOLUTION: This method for producing a terephthalic acid-based polyester polyol comprises decomposing polyethylene terephthalate through its reaction with a low-molecular polyol followed by condensation reaction of the decomposition product with a polybasic acid, wherein it is preferable that the decomposition reaction of the polyethylene terephthalate is conducted until the reaction liquor becomes homogeneous and clear, and the condensation reaction is carried out by adding the polybasic acid to the system in such a calculated amount as to afford the objective polyester polyol having a targeted number-average molecular weight.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-191766
(P2000-191766A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 63/91	Z A B	C 0 8 G 63/91	4 J 0 2 9
63/78		63/78	4 J 0 3 4
// C 0 8 G 18/42		18/42	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-369671

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998.12.25)

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 村山 智

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 守屋 清志

神奈川県横浜市港北区綱島東3-4-11

Fターム (参考) 4J029 AA01 AA03 AB07 AC03 BA03

CB06A HA01 HB01 JB122

JB162 KB22 KC01 KE13

KE17 KC02

4J034 BA03 DA01 DB03 DF16 DF22

HA07 HC12 HC64 HC67 HC71

(54) 【発明の名称】 テレフタル酸系ポリエステルポリオール製造方法

(57) 【要約】

【課題】 廃ポリエチレンテレフタレート（PET）のケミカルリサイクルと、ポリウレタン樹脂用ポリエステルポリオールを提供するという2つの目的を達成する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート（PET）を低分子ポリオールとの反応で分解させ、次いでこの分解物と多塩基酸と縮合反応させることを特徴とするテレフタル酸系ポリエステルポリオール製造方法により解決する。更に、前記のポリエチレンテレフタレート（PET）の分解反応を反応液が均一、透明になるまで行うことが好ましく、また、前記多塩基酸を目標の数平均分子量のテレフタル酸系ポリエステルポリオールが得られる計算量加えて縮合反応させることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレートと低分子ポリオールとの反応で分解させ、次いでこの分解物と多塩基酸とを縮合反応させることを特徴とするテレフタル酸系ポリエステルポリオールの製造方法。

【請求項2】 前記のポリエチレンテレフタレートの分解反応を反応液が均一、透明になるまで行うことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記多塩基酸を目標の数平均分子量のテレフタル酸系ポリエステルポリオールが得られる計算量加えて縮合反応させることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタン樹脂の原料として有用なテレフタル酸系ポリエステルポリオールの製造方法に関する。更に詳細には、ポリエチレンテレフタレートのケミカルリサイクルを念頭に置いたテレフタル酸系ポリエステルポリオールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以後、PETと略称する）は、その優れた耐久性、透明性、成形加工性等から飲料等の容器として広く用いられて、その使用量は年々増加している。近年、地球環境の観点から、市場に出回ったPETの回収、再利用が課題となっている。この問題を解決するために、廃棄されたPET（以後、廃PETと略称する）をポリウレタン樹脂用のポリオール原料に用いることが提案されている。

【0003】廃PETから、ポリウレタン樹脂用ポリオールを製造する方法は種々知られている。例えば、特開平1-115927号公報には、PETとアルコキシ化アミンから、硬質のポリウレタン及びイソシアヌレート発泡体用のポリオールを製造する方法が記載されている。この発明は、ハロゲン化炭化水素系発泡剤と相溶しやすいポリオールを提供することを目的の一つとしている。また、米国特許公報4485196号公報には、廃PETとアルキレングリコールを反応させ、次いでアルキレンオキシサイドと反応させる方法が記載されている。

【0004】しかしながら、特開平1-115927号公報の方法では、基本的には2種類の反応触媒を使用しなければならず、工程が煩雑になりやすい。また、米国特許第4485196号公報では、得られるポリオール中に遊離の状態の低分子ポリオールが比較的多量存在する。このポリオールをそのままポリウレタン樹脂の製造に使用すると、得られるポリウレタン樹脂は、例えばエラストマーではフィッシュアイの原因になったり、溶液では不溶解分の原因になったりする。この点を改良するためには、低分子ポリオールを除去すればよいが工程が煩雑になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、廃PETのケミカルリサイクルと、ポリウレタン樹脂用ポリエステルポリオールを提供するという2つの目的を達成することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等が鋭意検討した結果、分解反応と縮合反応を組み合わせることで、上記の課題を解決することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、以下の(1)～(3)に示されるものである。

(1) ポリエチレンテレフタレートと低分子ポリオールとの反応で分解させ、次いでこの分解物と多塩基酸とを縮合反応させることを特徴とするテレフタル酸系ポリエステルポリオールの製造方法。

【0008】(2) 前記のポリエチレンテレフタレートの分解反応を反応液が均一、透明になるまで行うことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【0009】(3) 前記多塩基酸を目標の数平均分子量のテレフタル酸系ポリエステルポリオールが得られる計算量加えて縮合反応させることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】最初に、本発明に使用する原料について説明する。本発明に使用するPETは、未使用、使用済みと問わないが、いわゆるPETボトルとして使用され、廃棄処分されたものが好ましい。PETの形状は、フレーク状、ペレット状等、特に制限はないが、フレーク状のものが、表面積が大きく、かつ、価格的にも有利であるので好ましい。

【0011】本発明に使用する低分子ポリオールは、分子量が500未満のものであり、1分子中にアルコール性の水酸基を2個以上有しているものである。本発明では、後の縮合反応の際のゲル化を考慮すると1分子中に水酸基を2個有しているものが好ましい。

【0012】本発明に使用する低分子ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイドやプロピレンオキシサイド付加物、ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリ

コール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは1種又は2種以上の混合物として使用される。本発明において、常温液状のポリエステルポリオールを得るには、結晶性を妨げる側鎖を有するポリオール、例えば1, 2-アロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等を用いるとよい。

【0013】本発明に使用する多塩基酸は、1分子中にカルボキシル基に由来するカルボニル基を2個以上有するものである。本発明では、縮合反応の際のゲル化を考慮すると1分子中にカルボキシル基に由来するカルボニル基を2個有しているものが好ましい。

【0014】本発明に使用する多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α , β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸、ヘミメリチン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸やこれらの酸無水物、ジアルキルエステル、酸ハライド等が挙げられる。これらは1種又は2種以上の混合物として使用される。酸ハライドは、ハロゲン化水素が発生し、この処理工程が必要になるので、本発明は、ポリカルボン酸、酸無水物、ジアルキルエステルが好ましく、更にはポリカルボン酸、酸無水物がより好ましい。本発明において、常温液状のポリエステルポリオールを得るには、脂肪族の多塩基酸、例えばコハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アゼライン酸等を用いるとよい。

【0015】本発明では、分解反応時に触媒を添加するほうが、反応時間を短縮できるので好ましい。触媒添加量としては、PETの量に対して、0.01~1.0質量%が好ましく、更には0.02~0.8質量%がより好ましい。触媒添加量が少なすぎる場合は反応時間が長くなり、またこれによりポリエステルポリオールの着色の原因になったりする。触媒添加量が多すぎる場合は、ポリウレタン樹脂製造時において、異常反応の原因になったり、得られるポリウレタン樹脂の耐加水分解性が低下する可能性がある。

【0016】本発明における好ましい触媒としては、例えばテトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラステアリルチタネート等のチタン系化合物類、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジクロライド、ブチルチントリクロライド、ジブチルチンオキサイド等の錫系化合物類、パラトルエンスルホン酸ナトリ

ウム等のアルキルベンゼンスルホン酸金属塩類、メタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸類、水酸化コバルト、酢酸マンガ、酸化亜鉛、オクチル酸コバルト等が挙げられる。本発明においては、チタン系化合物類、錫系化合物類が特に好ましい。

【0017】なお、本発明では、分解反応時に触媒を添加した場合は、縮合反応時にあらかじめ触媒を添加する必要はなく、むしろ分解反応時の1回のみ添加するほうが好ましい。これは、分解反応と縮合反応における触媒が同一のものが使用できるためであり、かつ、触媒添加操作が複数回あると、触媒添加量が多くなりすぎる可能性が高いためである。

【0018】次に、具体的な操作について説明する。本発明は、PETを低分子ポリオールの存在下で分解反応させ、次いでこの分解物と多塩基酸とを縮合反応させることを特徴とするものである。まず、前半の分解反応について説明する。

【0019】分解反応は、反応器にPET及び低分子ポリオールを仕込み、加熱・攪拌して、エステル交換反応により、PET分子を切断する。このとき、加圧するほうが効率的に反応が進行するので好ましい。この分解反応温度は150~300℃が好ましく、更には160~280℃が特に好ましい。温度が低すぎる場合は、分解反応が進行しにくい。逆に温度が高すぎる場合は得られるポリエステルポリオールが着色しやすくなる。

【0020】分解反応は、反応液が均一、透明になり、PETの固まりが存在しなくなる時点まで行うことが好ましい。反応液中にPETの固まりが存在する場合は、得られるポリエステルポリオール中に不純物として存在することになり、これを用いたポリウレタン樹脂の機械的強度が低下しやすくなる。反応液が均一、透明になれば、それ以上分解反応を進める必要はない。均一、透明になった段階において、溶解液中に存在する数平均分子量が1万以上の成分は実質的には消失している。よって、それ以上分解反応を進行させることは、生産性の低下や長時間高温にさらされることによるポリエステルポリオールの着色の原因となりやすい。

【0021】分解反応が終了したら、縮合反応に進む。この反応に用いる多塩基酸は、あらかじめ目標の数平均分子量のテレフタル酸系ポリエステルポリオールが得られる量を計算してから、反応させるほうが効率がよいので好ましい。多塩基酸の計算方法は、得られるポリエステルポリオールの組成、数平均分子量から算出することができる。

【0022】具体例を挙げて説明する。 $NPG/EG = A/B$ (モル比)、 $t-PA/i-PA = C/D$ (モル比)、数平均分子量=Eのポリエステルポリオールを得る場合は、それぞれの仕込み部数は以下の式で算出される。但し、NPG (ネオペンチルグリコール) の分子量=104、EG (エチレングリコール) の分子量=6

2、t-PA (テレフタル酸) の分子量=166、i-PA (イソフタル酸) の分子量=166、PETの繰返し単位の分子量 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}$) = 192、水の分子量=18とする。

【0023】

【数1】

$$\text{EG (部)} = \left(\frac{A}{A+B} \times (X+1) - \frac{C}{C+D} \times X \right) \times 62$$

【0024】

【数2】

$$\text{NPG (部)} = \frac{B}{A+B} \times (X+1) \times 104$$

$$X = \frac{E - \left(\frac{A}{A+B} \times 62 + \frac{B}{A+B} \times 104 \right)}{\frac{A}{A+B} \times 62 + \frac{B}{A+B} \times 104 + \frac{C}{C+D} \times (192-62) + \frac{D}{C+D} \times (166-2 \times 18)}$$

【0028】なお、縮合反応時は、多塩基酸だけではなく、前述の低分子ポリオールを添加してもよい。

【0029】縮合反応温度は180～300℃が好ましく、更には190～280℃が特に好ましい。温度が低すぎる場合は、縮合反応が進行しにくい。逆に温度が高すぎる場合は得られるポリエステルポリオールが着色しやすくなる。

【0030】縮合反応の操作は公知の方法が取られる。すなわち、原料を反応器に仕込んだ後、加熱、攪拌する。常圧下で180～300℃、好ましくは190～280℃まで徐々に加熱する。水の留出速度が遅くなった時点から、減圧すると水の留出が進行されるので好ましい。なお、減圧は急激に行うと突沸が起こり、留出管の詰まり等を引き起こすので、徐々にを行うほうが好ましい。このようにして、所定の水酸基価に達するまでエステル化反応を進行させる。

【0031】縮合反応における最終減圧度は、6.7 kPa (50 mmHg) 以下が好ましく、更には0.7 kPa (5 mmHg) 以下がより好ましい。最終減圧度が上限を越える場合は、縮合反応時間が長くなり、得られるポリエステルポリオールが着色したりする。

【0032】このようにして得られるポリエステルポリオールの酸価は、1.0 mg KOH/g 以下とすることが好ましい。酸価が上限を越えたポリエステルポリオールは、ポリウレタン系樹脂の製造時におけるウレタン化反応の制御が困難になったり、ポリウレタン系樹脂の耐加水分解性の低下等を引き起こしやすい。

【0033】その後、必要に応じて、触媒を失活させる反応停止剤を添加してもよい。この反応停止剤としては、リン酸、五酸化リン、亜リン酸、硫酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、活性炭等であるが、反応触媒の種類により反応停止剤を選択する。本発明で好ましい反応停止剤は、リン酸、五酸化リン、亜リン酸、硫酸である。

【0034】なお、本発明においては、必要に応じて添

【0025】

【数3】

$$\text{PET (部)} = \frac{C}{C+D} \times X \times 192$$

【0026】

【数4】

$$\text{t-PA (部)} = \frac{D}{C+D} \times X \times 166$$

【0027】但し、

【数5】

加剤及び助剤を添加してもよい。この添加剤としては、顔料、染料、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材等が挙げられる。

【0035】

【発明の効果】本発明により、PETのケミカルリサイクルの有力な手段の提供が可能となった。また、本発明によって得られたテレフタル酸系ポリエステルポリオールは、低分子ポリオール除去工程を経ないにもかかわらず、系中に存在する遊離の低分子ポリオール含有量が少ないというものであった。更に触媒を使用する場合は、その使用量は少なく済み、また、触媒添加時期も1回で済むので、製造工程が煩雑にならない。また、本発明では、低分子ポリオール除去工程を設けていない。このことにより、原料の廃PETを余すことなく利用していることになり、得られるポリエステルポリオールに占める廃PETの割合が大きくなる。すなわち、効果的に廃PETのケミカルリサイクルが可能となる。本発明によって得られるテレフタル酸系ポリエステルポリオールは、ポリウレタン樹脂の原料として最適に用いられ、このポリウレタン樹脂は、フォーム、塗料、接着剤、繊維、コーティング剤、プライマー、表面処理剤、繊維処理剤、シーリング剤、断熱材、合成皮革、磁気記録媒体、固結剤、エラストマー等に用いることができる。

【0036】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断りのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

【0037】実施例1

攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた反応器に、フレーク状のPETを432.0部、エチレングリコールを15.5部、ネオペンチルグリコールを260.0部、テトラブチルチタネートを1.0部仕込み、190℃に加

熱した。反応開始から5時間後にPETの固まりがなくなり、反応液が透明、均一になったので、イソフタル酸を373.5部仕込み、200℃に加温した。水の留出が止まった時点で、反応温度を徐々に230℃にまで上げ、また、減圧を徐々に0.4kPaまで行った。得られたポリエステルポリオールは固体であり、水酸基価は56.3mgKOH/g、酸価は0.87mgKOH/gであった。なお、このポリエステルポリオールの組成は、エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=1/1(モル比)、テレフタル酸/イソフタル酸=1/1(モル比)であった。

【0038】実施例2

実施例1と同様な反応器に、フレーク状のPETを432.0部、ネオペンチルグリコールを260.0部、テトラブチルチタネートを1.0部仕込み、190℃に加熱した。反応開始から6時間後にPETの固まりがなくなり、反応液が透明、均一になったので、液温を100℃まで冷却した。次いで、イソフタル酸を373.5部、エチレングリコールを15.5部仕込み、200℃に加温した。水の留出が止まった時点で、反応温度を徐々に230℃にまで上げ、また、減圧を徐々に0.4kPaまで行った。得られたポリエステルポリオールは固体であり、水酸基価は56.2mgKOH/g、酸価は0.86mgKOH/gであった。なお、このポリエステルポリオールの組成は、エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=1/1(モル比)、テレフタル酸/イソフタル酸=1/1(モル比)であった。

【0039】実施例3

実施例1と同様な反応器に、フレーク状のPETを265.0部、ネオペンチルグリコールを371.4部、エチレングリコールを9.3部、テトラブチルチタネートを1.0部仕込み、190℃に加熱した。反応開始から6時間後にPETの固まりがなくなり、反応液が透明、均一になったので、アジピン酸を470.2部仕込み、200℃に加温した。水の留出が止まった時点で、反応温度を徐々に230℃にまで上げ、また、減圧を徐々に0.4kPaまで行った。得られたポリエステルポリオールは粘稠液体であり、水酸基価は56.5mgKOH/g、酸価は0.72mgKOH/gであった。なお、このポリエステルポリオールの組成は、エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=3/7(モル比)、テレフタル酸/アジピン酸=3/7(モル比)であった。

【0040】比較例1

実施例1と同様な反応器に、フレーク状のPETを722.6部、ネオペンチルグリコールを173.8部、エチレングリコールを103.6部、テトラブチルチタネートを1.0部仕込み、190℃に加熱した。反応開始から4時間後にPETの固まりがなくなり、反応液が透明、均一になった。得られたポリエステルポリオールの水酸基価は374.1mgKOH/g、酸価は0.36

mgKOH/gであった。

【0041】比較例2

実施例1と同様な反応器に、フレーク状のPETを432.0部、ネオペンチルグリコールを260.1部、エチレングリコールを15.5部、イソフタル酸を373.4部仕込み、テトラブチルチタネートを1.0部仕込み、190℃に加熱した。水の留出が止まった時点で(PETの固まりは存在していた)で、反応温度を徐々に230℃にまで上げたが、PETの固まりはなくなり、液は均一にならなかった。

【0042】合成実施例1

実施例1と同様な反応器に、実施例1で得たポリエステルポリオールを268.2部、トルエンを300部仕込み、均一に溶解させた。次いで、ジフェニルメタンジイソシアネートを31.8部、ジブチルチンジラウレート0.045部仕込み、80℃にてウレタン化反応させた。赤外吸光度分析でイソシアネート基のピークがなくなったのを確認した後、40℃まで冷却し、トルエンを120部、メチルエチルケトン280部仕込んだ。得られたポリウレタン樹脂溶液は均一であった。

【0043】合成実施例2

実施例1と同様な反応器に、実施例2で得たポリエステルポリオールを268.2部、トルエンを300部仕込み、均一に溶解させた。次いで、ジフェニルメタンジイソシアネートを31.8部、ジブチルチンジラウレート0.045部仕込み、80℃にてウレタン化反応させた。赤外吸光度分析でイソシアネート基のピークがなくなったのを確認した後、40℃まで冷却し、トルエンを120部、メチルエチルケトン280部仕込んだ。得られたポリウレタン樹脂溶液は均一であった。

【0044】合成実施例3

実施例1と同様な反応器に、実施例3で得たポリエステルポリオールを268.2部、トルエンを300部仕込み、均一に溶解させた。次いで、ジフェニルメタンジイソシアネートを31.8部、ジブチルチンジラウレート0.045部仕込み、80℃にてウレタン化反応させた。赤外吸光度分析でイソシアネート基のピークがなくなったのを確認した後、40℃まで冷却し、トルエンを120部、メチルエチルケトン280部仕込んだ。得られたポリウレタン樹脂溶液は均一であった。

【0045】合成比較例1

実施例1と同様な反応器に、比較例1で得たポリエステルポリオールを165.1部、トルエンを300部仕込み、均一に溶解させた。次いで、ジフェニルメタンジイソシアネートを134.9部、ジブチルチンジラウレート0.030部仕込み、80℃にてウレタン化反応させた。赤外吸光度分析でイソシアネート基のピークがなくなったのを確認した後、40℃まで冷却し、トルエンを120部、メチルエチルケトン280部仕込んだ。得られたポリウレタン樹脂溶液は濁りが生じていた。